

⑩ 日本国特許庁(J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-6251

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>  
C 08 L 23/16  
C 08 F 2/34  
// (C 08 L 23/16  
23:02)

識別記号  
LCD  
MCC

庁内整理番号  
7107-4J  
8215-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)1月11日

審査請求 未請求 請求項の数 19 (全13頁)

⑮ 発明の名称 熱可塑性オレフィンアロイ及びその製造法

⑯ 特 願 平1-182349

⑰ 出 願 平1(1989)7月14日

優先権主張 ⑱ 1989年5月23日 ⑲ 米国(U S) ⑳ 354358

㉑ 発 明 者 テレンス・ハフ アメリカ合衆国テキサス州ベイトウン、インバーネス  
5101

㉒ 発 明 者 ジェームス・ジョン・ アメリカ合衆国テキサス州ヒューストン、カレッジ・グリ  
マクアルビン ー 1862

㉓ 出 願 人 エクソン・ケミカル・ アメリカ合衆国ニュー・ジャージー州リンデン、イース  
パテント・インク ト・リンデンアベニュー 1900

㉔ 代 理 人 弁理士 山崎 行造 外3名

明 細 書

1 発明の名称

熱可塑性オレフィンアロイ及びその製造法

2 特許請求の範囲

1. 熱可塑性オレフィンの重量の12乃至23重量%  
のオレフィンコポリマーエラストマー、

熱可塑性オレフィンの重量の25乃至88重量%  
のプロピレン-エチレンランダムコポリマー、及  
び

熱可塑性オレフィンの重量の0乃至33重量%  
のポリプロピレン

から成るアロイを含む熱可塑性オレフィン。

2. 熱可塑性オレフィンの重量の15乃至20重量%  
のオレフィンコポリマーエラストマー、

熱可塑性オレフィンの重量の50乃至88重量%  
のプロピレン-エチレンランダムコポリマー、及  
び/又は

プロピレン-エチレンランダムコポリマーの  
重量の3乃至8重量%のエチレン含量を含むプ  
ロピレン-エチレンランダムコポリマーを含

む、

請求項1に記載の熱可塑性オレフィン。

3. アロイの重量の12乃至23重量%のオレフィン  
コポリマーエラストマー、

アロイの重量の25乃至88重量%のプロピレン  
-エチレンランダムコポリマー、及び

アロイの重量の0乃至33重量%のポリプロピ  
レン

を混和する工程を含む、熱可塑性オレフィンア  
ロイを製造する方法。

4. アロイの重量の15乃至20重量%のオレフィン  
コポリマーエラストマー、

アロイの重量の50乃至88重量%のプロピレン  
-エチレンランダムコポリマー、及び/又は

プロピレン-エチレンランダムコポリマーの  
重量の3乃至8重量%のエチレン含量を含むプ  
ロピレン-エチレンランダムコポリマー

を混和する工程を含む、請求項3に記載の方  
法。

5. 前記ランダムコポリマーを有機過酸化 の存

在下で混和する、請求項3又は請求項4に記載の方法。

6. 請求項5に記載の方法により製造される熱可塑性オレフィンアロイ。

7. 熱可塑性オレフィンアロイを製造する方法において、

プロピレン、エチレン及び触媒を第1の反応器に供給し、プロピレン及びエチレンを少なくとも部分的に共重合し、第1のプロピレン-エチレンランダムコポリマーを製造し、それにより、前記の第1のランダムコポリマー、未反応プロピレン、未反応エチレン及び前記触媒を含む出口流れを生じさせる工程、

前記出口流れ、付加的プロピレン及び付加的エチレンを第2の反応器に供給し、3乃至8重量%のエチレン含量及び、1未満の熔融流量(MFR)を有する、前記の第1のランダムコポリマーと第2のプロピレン-エチレンランダムコポリマーとの反応器ブレンドを製造する工程、

アロイの重量の25乃至88重量%の前記反応器

製の方法。

11. アロイの熔融流量を1乃至35に増加させる、請求項7乃至10のいずれか1請求項に記載の方法。

12. 請求項7乃至11のいずれか1請求項に記載の方法により製造される熱可塑性オレフィンアロイ。

13. 熱可塑性オレフィンアロイを製造する方法において、

プロピレン、エチレン及び触媒を第1の反応器に供給し、少なくともプロピレン及びエチレンを部分的に共重合し、第1のプロピレン-エチレンランダムコポリマーを製造し、それにより、第1のプロピレン-エチレンランダムコポリマー、未反応プロピレン、未処理のプロピレン、未反応のエチレン及び前記触媒を含む第1の出口流れを生じさせる工程、

前記第1の出口流れ、付加的プロピレン及び付加的エチレンを第2の反応器に供給し、第1のプロピレン-エチレンランダムコポリマーと

ブレンド、アロイの重量の12乃至23重量%のオレフィンコポリマーエラストマー及びアロイの重量の0乃至33重量%のポリプロピレンを混和する工程及び

有機過酸化物の存在下でアロイを混和することによりアロイの熔融流量を増加させる工程を含む方法。

8. アロイの重量の15乃至20重量%の前記オレフィンコポリマーエラストマーを混和する工程及び/又はアロイの重量の50乃至88重量%の前記ランダムコポリマーを混和する工程を含む、請求項7に記載の方法。

9. 反応器ブレンドが0.1未満の熔融流量を有する、請求項7又は請求項8に記載の方法。

10. 反応器ブレンドをオレフィンコポリマーエラストマーと混和する前に前記有機過酸化物を前記反応器ブレンドに混和することにより、反応器ブレンドの熔融流量を増加させ、反応器ブレンドの熔融流量を好ましくは1乃至35に増加させる、請求項7乃至9のいずれか1請求項に記載

第2のプロピレン-エチレンランダムコポリマーとの第1の反応器ブレンドを製造し、それにより、第1の反応器ブレンド、未反応プロピレン、未反応エチレン及び前記触媒を含む第2の出口流れを生じさせ、第1の反応器ブレンドが3乃至8重量%のエチレン含量及び1未満の熔融流量を有する工程、

第2の出口流れ、1倍以上のC<sub>1</sub>乃至C<sub>10</sub>の $\alpha$ -オレフィンから選択されるモノオレフィン及びエチレンを第3の反応器に供給し、第1の反応器ブレンドとオレフィンコポリマーエラストマーとの第2の反応器ブレンドを製造する工程、

第2の反応器ブレンドを有機過酸化物の存在下で混和することにより第2の反応器ブレンドの熔融流量を1乃至35に増加させる工程を含む方法。

14. アロイの重量の70乃至88重量%の第1の反応器ブレンドを含む、請求項13に記載の方法。

15. 第2の反応器ブレンドをアロイの重量の0乃至

至33重量%のポリプロピレンと混和することをさらに含む、請求項13又は請求項14に記載の方法。

16. 第1の反応器ブレンドが0.1未満の溶解流量を有する、請求項13乃至15のいずれか1請求項に記載の方法。
17. 非共役ジエンを第3の反応器に供給することをさらに含む、請求項13乃至15のいずれか1請求項に記載の方法。
18. 第2の出口流れを第3の反応器に供給する前に、第2の出口流れから未反応プロピレンを除去する工程をさらに含む、請求項13乃至17のいずれか1請求項に記載の方法。
19. 請求項13乃至18のいずれか1請求項に記載の方法により製造する熱可塑性オレフィンアロイ。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は一般に熱可塑性エラストマー組成物に関する。本発明は、より特定するとオレフィンコポリマー樹脂とオレフィンコポリマーエラストマーとの熱可塑性オレフィンアロイに関する。

かしの混和により可撓性の損失が生じた。又成形工程中に生じるフローマーク、ひけ及び他の欠陥により良質の成形品を製造することはできない。

より最近、硬化ゴム及び軟質プラスチックの間の性質を有する化合物の種類が研究されている。これらの化合物は一般に熱可塑性エラストマー(TPE)といわれるものである。標準的な熱可塑性エラストマー構造は、熱可塑性接合部により接合された架橋された網状組織を有する、例えばポリブタジエン、ポリエステル又はポリウレタンのようなエラストマーのマトリックスを必要とする。熱可塑性エラストマーのよく知られた例はシェルのクレイトン(Kraton)G(商標名)でありスチレン及び水素化ポリブタジエンのSBSトリブロックであり熱可塑性架橋点はポリブタジエンブロックにより結合されたガラス状のポリスチレンの小さな領域である。この構造は加硫エラストマーに類似の動きをさせるがポリスチレンの軟化点より高い温度ではこの系は可塑性流れを受ける。

ゴム製品の、弾性及び可撓性を要求する用途における広範の使用が見出された。ゴムを最終製品に成形することは、一般に加硫という硬化工程を必要とし、それは、別な成形機械の使用、長い作業周期時間及び幾つかの複雑な加工工程を必要とする。従ってゴム成形工程はこれらの加工困難性により、大量生産に向いていない。加硫工程の必要がなくゴムの望ましい特性を有するゴム代替物を見出すことは非常に要望されている。

そのようなゴム代替物を見出すために多くの試みがなされてきた。例えば可撓性塩化ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニルコポリマー及び低密度ポリエチレンのような可撓性プラスチックは一般に、良好な可撓性、二次加工及び成形特性を有するが耐熱性、衝撃強度及びレジリエンス(弾性反発力)が乏しく、このことがそれらの用途を非常に限定してしまう。

そのような可撓性プラスチックの性質を改良するために、高密度ポリエチレン及びポリプロピレンのような高融点のプラスチックと混和した。し

オレフィン系ポリマーのみを顔料とする熱可塑性エラストマーの部分集合を熱可塑性オレフィン(TPO)という。一般的な熱可塑性オレフィンポリオレフィン樹脂、一般にはポリプロピレンとオレフィンコポリマーエラストマー(OCE)との溶解ブレンド又は同様の混合物を含む。ポリオレフィン樹脂は熱可塑性オレフィンの両性及び耐熱性を与え、一方エラストマーは物質の靱性を改良し、可撓性及びレジリエンスを付与する。

熱可塑性オレフィン自動車産業において一般にバンパーカバー、ナーフストリップ(norif strip)、エアダム等のような弾性外側ボディ部分の特定の用途が見出された。そのような用途において、熱可塑性オレフィンが良好なレジリエンス(変形後にもとの形にもどるその部分の能力)、低温における衝撃強度、可撓性、高熱変形温度、表面硬度及び表面仕上特性を有することが望まれる。加えて加工及び成形の容易性が望まれる。

熱可塑性オレフィンの他の用途を少しだけ例示するとフィルム、履き、スポーツ用品、電気部

品、ガasket、水用ホース及びベルトがある。特にフィルムにおいては弾性及び透明性が重要である。所望の用途により他の前記の性が重要となる。

先行技術において広範な熱可塑性オレフィン及びその製造法が開示されている。例えば米国特許第3806558号及び第4143099号(両特許が本明細書中に完全に示されているごとく組み込まれる。)はオレフィンコポリマーエラストマー、一般的にはエチレン-プロピレン又はエチレン-プロピレン-非共役ジエンエラストマーとポリオレフィン樹脂、一般にはポリプロピレンとのブレンドを含む熱可塑性オレフィンを教示している。そのブレンドは、前記二成分を有機過酸化物硬化剤の存在下に混合してエラストマーを部分的に硬化して製造される。

しかし良好な可塑性及び耐熱変形性を有する熱可塑性オレフィンを生成するためには50重量%以上のオレフィンコポリマーエラストマーを用いる必要があった。この高含量のオレフィンコポリマ

ーエラストマーは、成形部品における流れすぎ、ウェルドライン及び他の表面欠陥を生じる低い熔融流れ特性故に射出成形に全く適さない熱可塑性オレフィンを生じる。それに加え、オレフィンコポリマーエラストマーは熱可塑性オレフィンのより高価な成分であり、製品の低価格のためにはオレフィンコポリマーエラストマーをより少なく使うことが非常に望ましい。

#### 発明の概要

それ故、本発明は所望の最終用途により所望のレジリエンス、衝撃強度、可塑性、熱変形、表面硬度、表面仕上、弾性、透明性及び成形特性を有する熱可塑性オレフィンを供給する。

本発明は又、従来の熱可塑性オレフィンより、少ないオレフィンコポリマーエラストマーを用いる熱可塑性オレフィンを供給する。

さらに本発明は費用が高い混和又は配合工程を用いずに所望の最終用途に合わせて前記の性質を容易に調整できるような熱可塑性オレフィンを製造する方法を提供する。

本発明により包括的概念において(1)アロイの重量の約12乃至約23重量%のオレフィンコポリマーエラストマー(OCE)、(2)アロイの重量の約25乃至約88重量%のプロピレン-エチレンランダムコポリマー(RCP)樹脂及び(3)アロイの重量の0乃至約33重量%のポリプロピレンから成るアロイを含む熱可塑性オレフィンが供給される。

これらの3種の主成分をいくつかの適切な方法の1つで混和し、成形し、又は混合し、本発明の熱可塑性オレフィンアロイを製造する。例えば、種々の成分を熔融混和することにより又はプロピレン-エチレンランダムコポリマー及び/又はオレフィンコポリマーエラストマーを反応混和し、さらに後に詳しく示すようにその後他の成分と熔融混和することにより、熱可塑性オレフィンが製造される。

本発明の熱可塑性オレフィンは従来の配合よりも多数の利益を提供する。同程度の可塑性では本発明の熱可塑性オレフィンは従来の熱可塑性オレフィンより非常に少ないオレフィンコポリマーエ

ラストマーを含有させて配合できる。このことはポリプロピレンと同様な成形特性を有し、より少ないオレフィンコポリマーエラストマーの使用により従来の熱可塑性オレフィンより非常に高い耐熱性及び低コストである製品を生ずる。

アロイ中の3成分(プロピレン-エチレンランダムコポリマー、オレフィンコポリマーエラストマー及びポリプロピレン)を用いる付加的要因のため、プロピレン-エチレンランダムコポリマーのコモノマー含量を変える能力でもってアロイの性質を非常により細かい形で調整できる。これらのアロイを製造する方法は下記に詳しく述べるようにこの調整を容易にする。

本発明のこれらの及び他の特徴及び利益を当業者は添付図面に関しての下記の詳細な説明を読むことにより、より容易に理解するであろう。

#### 好ましい態様の詳細な記載

先に示したように本発明の熱可塑性オレフィン(TPO)は包括的な概念において、オレフィンコポリマーエラストマー(OCE)とプロピレン-モノオ

レフィンランダムコポリマー(RCP)樹脂のアロイを含む。アロイの1成分としてポリプロピレンを又含有させてもよい。本明細書で用いられている「アロイ」という用語は種々の成分の種々のブレンド又は他の同様な混合物を意味する。

オレフィンコポリマーエラストマーはアロイ中に、アロイの重量の約12乃至約23重量%、より好ましくは約15乃至約20重量%の量で用いられる。オレフィンコポリマーエラストマーは可撓性、レジリエンス及び靱性—特に低温時の—をアロイに付与するために添加される。しかしオレフィンコポリマーエラストマーの少量を含有させると一般に熱可塑性オレフィンアロイの表面硬度、熱変形、外観及び加工性を改良し、一方、又、一般に製造コストを低める。

オレフィンコポリマーエラストマーは2種以上のモノオレフィンの弾性ランダムコポリマーを含む。通常、モノオレフィンの一方はエチレンであり、もう一方は例えばプロピレン、1-ブテン及び1-ヘキセンのようなC<sub>3</sub>乃至C<sub>10</sub>の $\alpha$ -オレフ

上記特性を有するオレフィンコポリマーエラストマー及びその製造法は本技術分野においてよく知られておりいくつかの製造業者から容易に商業的に入手できる。これらのエラストマーは下記に示す一連の反応器中でも又、製造される。

プロピレン-モノオレフィンランダムコポリマーはアロイにおいてアロイの重量の約25乃至約88重量%、より好ましくは約50乃至約88重量%の量で用いられる。プロピレン-モノオレフィンランダムコポリマーはアロイの可撓性、耐熱性及び成形性の間のより良いバランスを考えるとともにアロイの可撓性を調節するために添加される。ランダムコポリマーは又、熱可塑性オレフィンアロイの熱変形、低温衝撃及び表面硬度特性を改良する。ランダムコポリマーは可撓性を調節するのでオレフィンコポリマーエラストマーの使用が所望のレジリエンス及び靱性特性を付与するのに必要とする量のみに制限することができる。

示したように本発明のアロイに有用なランダムコポリマーはプロピレン-エチレンランダムコ

インである。適したオレフィンコポリマーエラストマーは例えばエチレン-プロピレンコポリマーエラストマー又はエチレン-プロピレン-非共役ジエンターポリマーエラストマーである。非共役ジエンは例えばジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン又はエチリデンノルボルネンである。

本発明アロイにおいて有用なオレフィンコポリマーエラストマーは、好ましくは約20(M<sub>L</sub>(1+8)100°C(212°F)で)より大きいムーニー粘度を有し、より好ましくは約20乃至約120、最も好ましくは約35乃至約85のムーニー粘度を有する。オレフィンコポリマーエラストマー中のエチレンの百分率は約30重量%より多く、より好ましくは約40乃至約80重量%であるが、本発明において臨界的な特定量は見出されていない。ターポリマーのオレフィンコポリマーエラストマーが用いられるとき、オレフィンコポリマーエラストマーは一般に約1乃至約10重量%の非共役ジエンを含むが、本発明において臨界的な特定量は見出されていない。

リマーを含む。プロピレン-エチレンランダムコポリマーはランダムコポリマーの重量の約3乃至約8重量%、より好ましくは約4乃至約6重量%のエチレン含量を含む。

ランダムコポリマーは広範囲の分子量分布(MWD)と同様に広範囲の、一般的には約100g/10分(ASTM D1238, 条件L)までの熔融流量(MFR)を有する。本明細書で用いられるように分子量分布は230°C、2160gでの熔融流量に対する、230°C、10000gでの熔融流量の比(メルトフロー比(melt flow ratio))により見積もることができる。

ランダムコポリマーは、プロピレン系ランダムコポリマーを製造するのに適したいくつかのよく知られたチーグラ-型触媒のいずれか1つの存在下でプロピレン及びエチレンを重合させることにより製造できる。特に好ましい触媒及び方法は米国特許第4127504号、第4330649号及び第4543400号に記載されており、これらのすべては本明細書に完全に記載されている如く組み込まれる。

ポリプロピレンはアロイにおいて、アロイの重

量の0%乃至約33重量%の量で用いられる。ポリプロピレンは、一般に熱可塑性オレフィンアロイの熱可塑性、剛性、熱変形、表面硬度及び加工性特性を改良するためにアロイに添加される。

本発明のアロイに有用なポリプロピレンは通常固体で、アイソタクチック、すなわち90%より多量が熱へプタン不溶であり、約0.1乃至約100g/10分の熔融流量を有する。公知のようにそのようなポリプロピレンは通常、約0.89乃至0.91g/ccの密度を有する結晶である。好ましくは約0.2乃至約12.0の熔融流量を有するポリプロピレンが用いられる。又、ポリプロピレンは約10乃至約50のメルトフロー比(melt flow ratio)を有することが好ましい。ポリプロピレンは少量のエチレン及び/又は例えば1-ブテン又は1-ヘキセンのような他のモノオレフィンを約3モル%までの量を含む。使用されるポリプロピレンの実際上の特性は当然アロイを製造する方法及びそのようなアロイの最終的な用途に基づいて選ばれる。

そのようなポリプロピレン及びその製造法は本

例えば、パンバリーミキサー、ファーレルコンチニユアスミキサー(Farrel Continuous mixer)、一軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機等で成される。生成するアロイはペレット化され又は貯蔵又はさらに使用するために加工される。

生成するアロイのメルトフロー特性を調節するために1以上の有機過酸化物を熔融混合中に加える。有機過酸化物はランダムコポリマー樹脂及びポリプロピレンと反応し、ある分子分解を生じ、分子量の全体にわたる減少を生じ、その結果として熔融流量(MFR)を増加させる。もし非共役ジエンターポリマーのオレフィンコポリマーエラストマーが用いられるといくらかのわずかな程度の架橋がオレフィンコポリマーエラストマー間に起こるがこの少量の架橋は、製造される熱可塑性オレフィンアロイの特性に実質的に影響しないことがわかった。他の場合は有機過酸化物はオレフィンコポリマーエラストマーに実質的に影響しない。

この分解工程及び適当な有機過酸化は本技術分野においてよく知られている。例えば米国特

許 4143099号及び第4212787号には分解工程及び非常に多くの選した有機過酸化物が開示されており、前記特許は本明細書に完全に記載されている如く組み込まれる。適切な有機過酸化物は例えばジクミルパーオキシド、ジターシャールブチルパーオキシド及び2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャールブチルパーオキシ)ヘキサンがある。

原料、充填剤、安定剤、抗酸化剤、紫外線遮断剤、帯電防止剤、成核剤、一定のプロセスオイル等を本発明の熱可塑性オレフィンアロイ中に任意に含有する。しかし、このことが本発明を制限するとは考えるべきではない。

3主成分、すなわちポリプロピレン、ランダムコポリマー樹脂及びオレフィンコポリマーエラストマーをいくつかの選した方法のいずれか1つにより混合し、成形し又は混合し本発明の熱可塑性オレフィンアロイが製造する。

例えば、上記の範囲内で所定量のランダムコポリマー樹脂、ポリプロピレン及びオレフィンコポリマーエラストマーを激しい混合条件下、約175乃至約250℃の温度で成分が適当に統合されるのに十分な時間、1以上の工程で熔融混合することにより熱可塑性オレフィンアロイが製造される。加えて、1種以上又は1形態以上のそれらの各成分をともに用いることができる。この熔融混合は、

第4143099号及び第4212787号には分解工程及び非常に多くの選した有機過酸化物が開示されており、前記特許は本明細書に完全に記載されている如く組み込まれる。適切な有機過酸化物は例えばジクミルパーオキシド、ジターシャールブチルパーオキシド及び2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャールブチルパーオキシ)ヘキサンがある。

有機過酸化物は、ランダムコポリマー樹脂及びポリプロピレンの重量の約100乃至約2500重量ppmの量で用いられる。ランダムコポリマー樹脂及び任意にポリプロピレン及びオレフィンコポリマーエラストマーを、所望程度の分子分解が起こるまで、すなわち所望の熔融流量が得られるまで、上記の温度下で熔融混合される。最初の樹脂の物理的特性及び所望の最終熔融流量に基づいて、特定の有機過酸化物、混合条件、温度及び時間を選択することは、当業者によく知られている。

第1図及び第2図において、本発明の熱可塑性アロイを製造するいくつかの他の好ましい処理図を概略的に示した。種々の方法略図のすべてにお

いてランダムコポリマー樹脂は一般に10と示されている反応器系において製造される。

第1図において、プロピレン流れ(PR)、コモノマー流れ(COM)及び触媒(CAT)を反応器系10に供給する。第1図に示されているように反応器系10は所望のランダムコポリマーを製造する第1の反応器12を含む。しかしその反応器系10及び反応器12はさらに後で詳細に述べるように単一の反応器又は、逐時的な一連の反応器を含むことに注意すべきである。

先に記載したように、プロピレン及び1個又は複数のコモノマー、好ましくはエチレンは、プロピレン系ランダムコポリマーを製造するのに適したいくつかのよく知られたチーグラー型触媒の1つの存在下で重合される。特に好ましい触媒系は上記の組み込まれた文献中に記載されているような、三塩化チタン触媒成分、ジエチルアルミニウムクロライド助触媒及びメチルメタクリレート調剤を含む。

プロピレン及び1つの又は複数のコモノマーは

く、ランダムコポリマー樹脂に非常に高含量のコモノマーを組み込むことができる。それ故、反応器12から製造される低熔融流量の樹脂は約1.0g/10分より少ない熔融流量を有することが好ましく、より好ましくは約0.1g/10分より少ない熔融流量を有する。

第1図にもどって説明すると反応器系10から製造されるランダムコポリマー樹脂はいくつかの異なる経路を経由して処理され本発明のアロイを製造することができることがわかるであろう。1つの例(経路A)のように、先に示されたように混合機14中でランダムコポリマー樹脂を所定のタイプ及び量のポリプロピレン(PP)、オレフィンコポリマーエラストマー及び有機過酸化物(PER)と高剪断熔融混合によりアロイは混和される。

反応器系10からのランダムコポリマーを処理するもう1つの例(経路B)としてランダムコポリマー樹脂を混合機16中で所定のタイプ及び量の有機過酸化(PER)及び任意にポリプロピレン(PP)と熔融混合することにより混和され得る。生成す

好ましくは、例えば連続 棒反応器中、約35乃至約85℃の温度、より好ましくは約45乃至約85℃の温度、種々の成分の蒸気圧により与えられた圧力での液相反応において重合される。

コモノマー濃度及び熔融流量を変化させた広範なランダムコポリマー樹脂は反応器12から製造される。より高い熔融流量を有する樹脂は重合反応中例えば水素又はジエチル亜鉛のような連鎖移動剤の添加により反応器12において直接製造される。製造されたより高い熔融流量の樹脂は好ましくは約1乃至約35g/10分、より好ましくは約5乃至約20g/10分の熔融流量を有する。しかし連鎖移動剤の添加は、過度の粒子の凝集をしないでランダムコポリマーに組み込まれるコモノマーの量を又制限し加工困難性を生じるので好ましくはない。

より低い熔融流量の樹脂は重合反応から上記連鎖移動剤を除くことにより製造される。このことは非常に高分子量及び非常に低熔融流量ランダムコポリマー樹脂を生成し、上記の加工性の問題な

るブレンドはその後ペレット化されるか又は輸送又は貯蔵(この中間工程は一般に18として示されている)のために処理され、次に他の混合機20中で所定のタイプ及び量のポリプロピレン(PP)及びオレフィンコポリマーエラストマーと高剪断熔融混合することにより混和され本発明のアロイを製造する。

先に述べたように反応器系10は逐時的な一連の反応器を含んでもよい。第2図では、前記と同じようにプロピレン流れ(PR)、コモノマー流れ(COM)及び触媒(CAT)を第1の反応器12に供給する好ましい逐時的な反応系が概略的に示されている。

第1反応器12から得られるランダムコポリマー樹脂、未反応プロピレン、未反応コモノマー、残存連鎖移動剤及び触媒を一般に含む出口流れ22はその後直接第2の反応器24に供給される。付加的コモノマー(COM)及びプロピレン(PR)を又第2の反応器24に供給し、第1の反応器12からのランダムコポリマーと第2のプロピレン-モノオレフィンランダムコポリマーとの「反応器」ブレンドを

製造する。反応器12中で用いられる触媒は第2の反応器24中の反応に用いられる触媒のように作用する。

本明細書で用いられる「反応器」ブレンドは一般に他のポリマーの存在下での1つのポリマーの生成の結果として製造される2種以上の成分の高度に分散したブレンドを意味する。反応器混和の間に、あるブロック共重合が起こるがその量は最終的なアロイの特性に実質的に影響を与えないような非常に少量である。

第2の反応器24中の他の反応条件は好ましくは第1の反応器において先に記載した条件と同じである。先に示したように、連鎖移動剤は第2のランダムコポリマーの分子量を調節するために用いられる。第2の反応器24及び反応器系10から高分子量、低溶融量(約1.0g/10分より少ない)ランダムコポリマー樹脂反応器ブレンドを最終的に製造するのが好ましい。それ故、第2の反応器24からのランダムコポリマーブレンドは、反応器12及び24への供給物質を調整することにより、種々の

反応器28に直接供給される。好ましくは、未反応プロピレン及び残存連鎖移動剤を第3の反応器28に供給される前に出口流れ26から除去する。反応器12に添加した触媒は再びこの反応の触媒として作用する。

反応器12及び24の反応と異なり、第3の反応器28内の反応は好ましくは、約60乃至約80℃の温度及び約9.84乃至約18.87kg/cm<sup>2</sup>ゲージ圧(約140乃至約240psig)の圧力下で例えば機械的に攪拌する気相反応器中での蒸気相反応である。気相反応器中の総モノマーに対するエチレンのモル比は一般に約0.25乃至約0.45である。

第3の反応器28からの結果は高度に分散したランダムコポリマー及びオレフィンコポリマーエラストマーの第2の反応器ブレンドである。この第2の反応器ブレンドはその後熱可塑性アロイとして直接使用いられるか又は先に示したようにさらに経路A又はBを通過して処理される。

上記方法により製造されたアロイは種々の用途に適した広範囲の機械的性質を有する。例えば、

モノマー含量及び種々の分子量を含むように調整される。例えばランダムコポリマーのエチレン含量の変量は、生成物に所定レベルの曲げ弾性率に対して比較的高い軟化点(良好な耐熱変形性)を許容する。又2つの反応器の生成物の分子量の変量は得られるランダムコポリマー反応器ブレンドの広範な分子量分布を生ずる。この広範にすることは生成物により優れた熱垂れ(heat sag)(熱成形及び吹込み成形のための)を与え、又、高剪断速度での低粘度(射出成形のために)の生成物を与える。

第2の反応器24から得られるランダムコポリマー反応器ブレンドは先に示した経路A又はB経路で処理されるか、又は最も好ましい変形において、ランダムコポリマー反応器ブレンド、未反応プロピレン、未反応モノマー、残存連鎖移動剤及び触媒を一般的に含む、第2の反応器24からの出口流れ26は、オレフィンコポリマーエラストマーのエチレン(ET)、モノマー(CON)及び所望なら非共役ジエン(NCD)成分が所定量供給される第3の

非常に高い溶融強度を有する組成物は、広範囲の分子量分布を有するランダムコポリマー反応器ブレンドを用いることにより、ある範囲の剛性を超えて製造される。これらのアロイは、好ましい成形技術が吹込成形又は真空成形である用途に特に利用される。他の例として、曲げ弾性率が比較的低いが良好な耐熱変形を保有するアロイは種々のランダムコポリマー、オレフィンコポリマーエラストマー及びポリプロピレンの三元混合物の使用により得られる。これらのアロイは成形部分が加熱工程を通ることを必要とする特定の有用性を有する。

本発明の前述のより一般的な記載を、先に述べた本発明の例としてのそして限定的でない下記の特定の実施例によりさらに例示する。

下記の実施例における機械的な評価は下記の試験を用いて行なわれた。

(1) 溶融流量(Melt Flow Rate)-ASTM D-1238、

条件1

(2) 曲げ弾性率、セカント-ASTM D-790



- (3) ショアーD硬度-ASTM 2240
- (4) ノッチ付アイゾット-ASTM D-256
- (5) 引張特性-ASTM D-638
- (6) 脆化温度-ASTM D-748
- (7) ビカー軟化温度-ASTM D-1525
- (8) 収縮-ASTM D-995
- (9) 密度-ASTM D-2240
- (10) 曲げはりレジリエンス (Bending Beam Resiliency)-1.27cm(1/2インチ)のマンドレル

に変えられた2.7cm(5/8インチ)×1.27cm(0.5インチ)×0.32cm(0.125インチ)の試料を90°の角度に曲げ3秒維持する。放した後に試料に外力を受けない回復時間を2秒与える。その後常態からの角度を測定しレジリエンスとして示す。0°は完全な回復及び申し分のないレジリエンスである。

第1表に最終アロイ組成物、熔融流量及び密度を示すとともに下記の実施例において用いられた種々の物質を下記に示す。

(A) PP-4092-エクソンケミカルカンパニー(ヒュ

ーストン、テキサス所)より入手可能な、約2g/10分の熔融流量を有する、市販の結晶ポリプロピレン

(B) ビスタロン(Vistalon) 719-エクソンケミカルカンパニーから入手可能な、約77重量%のエチレン含量及び約78(1+8、100℃)のムーニー粘度を有する、市販のエチレン-プロピレンコポリマーエラストマー

(C) RCP 1-約4.5重量%のエチレン含量に調整され、約0.3g/10分の熔融流量を有するプロピレン-エチレンランダムコポリマー樹脂。このランダムコポリマー樹脂は、約65℃の温度、この温度で生じる液体の蒸気圧により与えられる蒸気圧で作動する第1の連続攪拌反応器に、36320g(80ポンド)/時間のプロピレン、1362g(3ポンド)/時間のエチレン、プロピレン供給原料の100重量ppmのチタン触媒成分、プロピレン供給原料の650重量ppmのジエチルアルミニウムクロライド及びプロピレン供給原料の15重量ppmのメチルメタクリレート調剤剤を供給する

ことにより製造した。反応器での平均滞留時間は約2.5時間であった。

実験室スケールでは、約-2乃至約+2℃の間に調節された温度で1gの反応器中に278.1mgのヘキサンの71.1mgの生の四塩化チタンに180mgの4モルジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)を6時間にわたり添加することにより三塩化チタン触媒成分を製造する。ジエチルアルミニウムクロライドの添加の完了後反応を0℃で1時間維持し、その後120℃/分の割合で20℃に次に2℃/分の割合で65℃に加熱し、もう1時間65℃に保った。生成した母液を有する茶色がかった三塩化チタンの固体に80mgのヘキサンを添加した。このスラリーは攪拌機を備えた1g容の、窒素でバージした反応器中に、プロピレンを反応器に約1g/分の割合で約38℃の温度で通すことにより55.8gのプロピレンと接触させ、約30重量%のポリマーを含む予備重合した三塩化チタンをた。回収されたヘキサンで洗滌した(60℃の681mgヘキサンでの4回で

のデカンテーション及びデカンテーションの前に1/2時間沈降)予備重合した三塩化チタンの固ったケーキを109gのヘキサクロロエタン及び90gのジ-n-ブチルエーテルを含有する116mgヘキサンの中に接触させた。反応器を85℃に加熱し、この温度で攪拌しながら5時間保った。回収した三塩化チタン触媒を4回のヘキサン中デカンテーションで洗滌し、乾燥させ最終的な触媒成分を生成した。重合反応器への供給を容易にするためその触媒成分は鉱油中の30重量%スラリーとして用いられた。

実施例で実際に用いられた触媒はこの実験室方法をスケールアップした方法により製造した。

第一の連続的攪拌反応器からのスラリーを次に約65℃で作動させ、15890g(35ポンド)/時間の付加的なプロピレン、90.8g(0.2ポンド)/時間の付加的なエチレン及び連鎖移動剤として、液体プロピレンの重量の500重量ppmの水素を供給した第2の連続的攪拌反応器に供給した。こ

の第2の反応器における滞留時間は約1時間であった。

この第2の連続的撹拌反応器からのスラリーをプロピレン及びn-ブチルアルコールの混合物で接触する連続的向流により洗滌し、その後洗滌した窒素ガス-掃乾燥機(nitrogen gas swept dryer)中で100℃に加熱することにより乾燥した。

(D) RCP 2-エチレン含量を約6.0重量%に調整し、0.1g/10分より少ない熔融流量を有するプロピレン-エチレンランダムコポリマー樹脂。このランダムコポリマー樹脂は第1の反応器からのスラリーを15890g(35ポンド)/時間の付加的プロピレン及び454g(1ポンド)/時間の付加的エチレンと共に第2の反応器に供給したことを除いてはRCP1で記載したように製造した。第2の反応器に連鎖移動剤は添加しなかった。第2の反応器を約60℃で作動させ平均滞留時間は約1.5時間であった。

#### 実施例及び比較例

##### 比較例1

34050g(75ポンド)のPP-4092及び34050g(75ポンド)のビスタロン719をタンブルブレンドしウェルナー・フライデラー(Werner Pfleiderer)押出機で押出し60mmライフェンハウザー(Reifenhouser)押出機で再押出しし試料1を製造した。試料1を300トンのファンードンモデル(Van Dorn Model) 300RS-14F-UHS射出成形機で射出成形し、種々のASTM試験用の標準成形品にし、選ばれた機械的特性の試験をした。その結果を第2表に示した。

##### 実施例1

88100g(150ポンド)のRCP1をルパーソル(Lupersol) 101(ペンウォルトコーポレーション(Penwalt Corp.)(バッファロー、ニューヨーク州)のルシドールディビジョン(Lucidol Division)から入手可能な2.5-ジメチル-2.5-ジ(ヒープチルパーオキシ)ヘキサノールと混合し、232℃(450°F)で60mmライフェンハウザー押出機で押出し、熔融流量5.5g/10分のもを製造し、試料2とした。34050g(75ポンド)の試料2を34050g(75

比較例 実施例	RCP 1 重量%	RCP 2 重量%	熔融流量(MFR) (g/10min.)	密度 (g/cc)
比較例 1	0	0	1.03	0.8927
実施例 1	25	0	1.25	0.8900
"	66	0	1.18	0.8920
"	75	0	3.31	0.8895
"	50	0	2.45	0.8907
"	33	0	1.85	0.8930
比較例 2	100	0	6.46	0.8927
実施例 2	50	0	1.76	0.8876
"	0	66	2.76	0.8899
"	0	25	1.16	0.8895
比較例 3	0	100	4.05	0.8876
実施例 3	0	50	1.92	0.8890
"	0	75	2.63	0.8875
"	0	33	1.65	0.8900
"	0	50	1.28	0.8850

ポンド)のビスタロン719とパレルタンブラー中で混合し次にウェルナー・フライデラー押出機で押出機混合し、試料3を製造した。次に2724g(6ポンド)の試料1及び12724g(6ポンド)の試料3をタンブル混合し、232℃(450°F)で60mmライフェンハウザー押出機で押出し、射出成形し、比較例1と同様に試験した。その結果を第2表に示した。

##### 実施例2

1816g(4ポンド)の試料1及び3632g(8ポンド)の試料2をタンブル混合し、押出し、成形し、実施例1と同様に試験した。その結果を第2表に示した。

##### 実施例3

2724g(6ポンド)の試料3及び2724g(6ポンド)の試料2をタンブル混合し、押出し、成形し、実施例1と同様に試験した。その結果を第2表に示した。

##### 実施例4

1816g(4ポンド)の試料2、1816g(4ポンド)の試料1及び約1816g(4ポンド)の試料3をタンブ

ル混合し、押出し、成形し、実施例1と同様に試験した。その結果を第2表に示した。

#### 実施例5

1816g(4ポンド)の試料2及び3632g(8ポンド)の試料1をタンブル混合し、押出し、成形し、実施例1と同様に試験した。その結果を第2表に示した。

#### 比較例2

5448g(12ポンド)の試料2を押出し、成形し、実施例1と同様に試験した。その結果を第2表に示した。

#### 実施例6

5448g(12ポンド)の試料3を押出し、成形し、実施例1と同様に試験した。その結果を第2表に示した。

#### 実施例7

68100g(150ポンド)のRCP 2をルバーソル10Iと混合し、60mmレイフェンハウザー押出機で押出し、熔融流量1.0g/10分のものを製造し、試料4とした。3632g(8ポンド)の試料4及び1816g(4ポンド)

2724g(6ポンド)の試料4及び2724g(6ポンド)の試料5をタンブルブレンドし、押出し、成形し、実施例1のように試験した。その結果を第2表に示した。

#### 実施例11

1816g(4ポンド)の試料4及び3632g(8ポンド)の試料1をタンブルブレンドし、押出し、成形し、実施例1のように試験した。その結果を第2表に示した。

#### 実施例12

5446g(12ポンド)の試料5を押出し、成形し、実施例1のように試験した。その結果を第2表に示した。

の試料1をタンブル混合し、成形し、実施例1と同様に試験した。その結果を第2表に示した。

#### 実施例8

34050g(75ポンド)の試料4を34050g(75ポンド)のビスタロン710とタンブル混合し、ウェルナー・フライデラー押出機で押出し、試料5を製造した。2724g(6ポンド)の試料5及び2724g(6ポンド)の試料1をタンブル混合し、押出し、成形し、実施例1と同様に試験した。その結果を第2表に示した。

#### 比較例3

5448g(12ポンド)の試料4を押出し、成形し、そして実施例1におけるように熔融ブレンドにした。その結果を第2表に示す。

#### 実施例9

1816g(4ポンド)の試料1、1816g(4ポンド)の試料4及び1816g(4ポンド)の試料5をタンブル混合し、押出し、成形し、実施例1と同様に試験した。その結果を第2表に示した。

#### 実施例10

第 2 表

	曲げ剛性率 ( $\text{プサイ} \times 10^{-3}$ )	シヨアD硬度 (10秒遅れ)	ノッチ付アイゾット (ft-lbs/in) 室温	引張り (プサイ) 降伏 破壊	酸化 温度 (°F)	ビカー 軟化点 (°C)	炭素 (%)	レジリエンス (%)
比較例 1	53.0	46.5	破壊せず 部分破壊	2397 1925	<-96	93	0.62	13.0
実施例 1	36.1	45.0	破壊せず 部分破壊	2095 2121	<-96	94	0.75	11.0
" 2	65.7	54.7	3.5 0.88	3120 2384	-22	118	1.17	14.2
" 3	49.5	50.8	破壊せず 1.10	2486 2294	-54	104	1.20	13.6
" 4	53.0	49.8	部分破壊 1.60	2490 2203	-51	102	1.12	13.8
" 5	62.8	52.0	部分破壊 1.90	2749 2053	-78	115	1.11	13.0
比較例 2	75.5	58.5	2.4 0.48	3605 2401	12	116	1.28	14.0
実施例 6	28.3	41.0	破壊せず 部分破壊	1639 1927	<-96	80	1.07	10.5
" 7	48.7	51.5	破壊せず 0.99	2588 2338	-35	108	1.25	13.0
" 8	33.8	42.5	破壊せず 部分破壊	1923 2014	<-96	80	0.88	11.0
比較例 3	49.2	53.5	部分破壊 0.49	2787 2298	-20	107	1.32	12.1
実施例 9	38.3	47.0	破壊せず 2.30	2131 2203	-78	95	1.20	11.5
" 10	30.3	43.2	破壊せず 1.88	1966 2151	-69	96	1.21	11.6
" 11	50.2	48.5	破壊せず 2.10	2491 2275	-68	103	1.09	13.5
" 12	17.8	36.7	破壊せず 部分破壊	1274 1644	<-96	70	1.12	9.5

これらの実施例は、本発明の熱可塑性オレフィンアロイが比較例1で 従的である標準熱可塑性オレフィン組成 と同様な又はそれよりも改良された、レジリエンス、衝撃強度、可撓性、耐熱変形、表面硬度及び弾性特性の組み合わせを供給することを一般に示している。さらに本発明の熱可塑性オレフィンアロイは従来の組成物より、より少ないオレフィンコポリマーエラストマーを用いることによりそのような特性の組み合わせを達成し、本発明熱可塑性アロイがより低いコストで改良された表面及び成形特性を有することを一般に意味した。

本明細書に記載され、添付図面に描かれた組成物及び方法において、本発明の概念から実質的に離れることなく、特に記載した実施態様の他に多くの変形がなされてよい。従って、本明細書に記載し示した発明の形態は例示の目的であり、本発明の範囲を限定するものではない。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の熱可塑性オレフィンアロイを

製造するいくつかの好ましい方法図を概略的に示したものである。

第2図は本発明の熱可塑性アロイを製造するのに用いられる好ましい逐時的な反応器図を概略的に示したものである。

10：反応器系 12：第1反応器 14,16及び20：混合器 24：第2反応器 22及び26：出口流れ 28：第3反応器

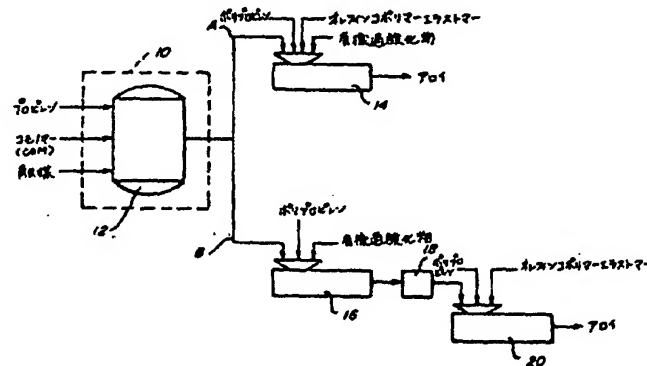


FIG. 1

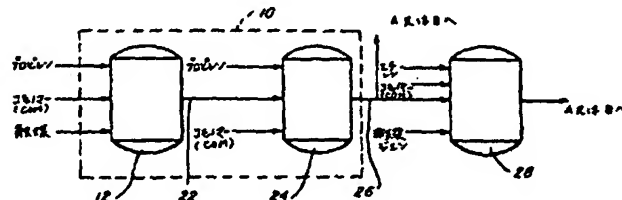


FIG. 2